

TNO-rapport
TNO-MEP – R 97/124

TNO Milieu, Energie
en Procesinnovatie

Laan van Westenenk 501
Postbus 342
7300 AH Apeldoorn

Telefoon 055 - 549 34 93
Fax 055 - 541 98 37

**Het testen van een 1 kW De Nora vaste
polymeer elektrolyt brandstofcel voor
toepassing op oppervlakteschepen.
Deel 2. Eindrapport fase 1**

Datum
9 juni 1997

Auteur(s)
Ing. C.E. Khuiters
Dr. Ir. D. Schmal

TNO-MEP opdrachtnummer
26937

TNO-DO opdrachtnummer
A94/KM/133

Bestemd voor
Koninklijke Marine

Alle rechten voorbehouden.
Niets uit deze uitgave mag worden
vermenigvuldigd en/of openbaar
gemaakt door middel van druk, foto-
kopie, microfilm of op welke andere
wijze dan ook zonder voorafgaande
toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd
uitgebracht, wordt voor de rechten en
verplichtingen van opdrachtgever en
opdrachtnemer verwezen naar de
Algemene Voorwaarden voor onder-
zoeksopdrachten aan TNO, dan wel
de betreffende terzake tussen de
partijen gesloten overeenkomst.
Het ter inzage geven van het
TNO-rapport aan direct belang-
hebbenden is toegestaan.

© 1996 TNO

Het kwaliteitssysteem van TNO Milieu, Energie en
Procesinnovatie voldoet aan ISO 9001.

TNO Milieu, Energie en Procesinnovatie is een
nationaal en internationaal erkend kennis- en contract-
research instituut voor bedrijfsleven en overheid op het
gebied van duurzame ontwikkeling en milieu- en
energiegerichte procesinnovatie.

Rubricering	
Vastgesteld door	: Ir. I.P. Barendregt
Vastgesteld d.d.	: 18 april 1997
Titel	: Ongerubriceerd
Management uittreksel	: Ongerubriceerd
Executive summary	: Ongerubriceerd
Samenvatting	: Ongerubriceerd
Rapporttekst	: Ongerubriceerd
Opplage	: 13
Aantal bladzijden	: 40
Aantal bijlagen	: 1

DISTRIBUTION STATEMENT A
Approved for public release
Distribution Unlimited

19970716 182

DTIC QUALITY INSPECTED 2

Nederlandse Organisatie voor toegepast
natuurwetenschappelijk onderzoek TNO

Op opdrachten aan TNO zijn van toepassing de
Algemene Voorwaarden voor onderzoeksopdrachten aan
TNO zoals gedeponeerd bij de
Arrondissementsrechtbank en de Kamer van Koophandel
te 's-Gravenhage



Management uittreksel

Titel : Het testen van 1 kW De Nora vaste polymeer elektrolyt brandstofcel voor toepassing op oppervlakteschepen.
Deel 2 Eindrapport fase 1

Auteurs : Ing. C.E. Kluiters
Dr. Ir. D. Schmal

Datum : 9 juni 1997

Opdrachtnummer: 26937

Contractnummer : A94/KM/133

TDCK nummer : TD97-0211

Rapportnr. : R 97/124

De ontwikkeling van brandstofcellen voor aandrijving en stationaire toepassing is de laatste jaren in een versnelling geraakt ten gevolge van de steeds strengere emissie-eisen. Door deze snelle ontwikkelingen is er zicht op commerciële toepassing op een termijn van 5 à 10 jaar hetgeen onder andere betekent dat de brandstofcel in principe in aanmerking komt voor opwekking van elektrische energie op schepen waarvoor binnen deze termijn installatiekeuzen gemaakt moeten worden.

In het kader van een in 1994 opgestart project voor de Koninklijke Marine (eerste fase) vindt een brede oriëntatie met betrekking tot de toepassingsmogelijkheden van brandstofcellen op schepen zowel voor energievoorziening van elektrische systemen aan boord bij gescheiden elektriciteitsopwekking en voortstuwingsinstallaties als voor geïntegreerde energieopwekkings- en voortstuwingsinstallaties plaats.

In 1994 is een systeemstudie uitgevoerd, waaruit blijkt dat door toepassing van brandstofcellen een energiebesparing van tientallen procenten op (marine)schepen mogelijk is. Op grond van diverse aspecten is de polymere brandstofcel (Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC) als meest in aanmerking komend type voor gebruik op schepen gekozen. Dit leidde tot contacten met diverse potentiële leveranciers van dit type brandstofcel en hebben uiteindelijk geleid in 1995 tot het leasen van een 1 kW PEFC stack van de firma De Nora (I) voor het opdoen van experimentele ervaring met dit type stack en de integratie ervan in een systeem. In eerste instantie is hierbij uitgegaan van waterstof als brandstof voor de laboratoriumbeproevingen.

In deel 1 van de rapportage over het brandstofcelwerk [1] zijn de testopstelling en de eerste oriënterende testen beschreven.

In het onderhavige rapport is een omschrijving gegeven van het tot en met april 1997 uitgevoerde testprogramma met de 1 kW stack en worden de resultaten gegeven.

Er zijn 196 elektrische testen uitgevoerd met de stack (totaal circa 73 kWh door de stack geleverd). Een verlaging van de waterstofstoichiometrie van 1,5 naar 1,05 en een verhoging van de luchtstoichiometrie van 1,5 naar 2,0 hebben geen invloed op de prestaties van de stack. Een verlaging van de luchtstoichiometrie naar 1,3 kan probleemloos, maar loont energetisch (compressor) niet. De stacktemperatuur heeft van alle invloedsparameters de grootste invloed op de prestaties van de brandstofcel, vooral bij hoge belasting (100 A continu pas bij temperaturen van 40 °C en hoger mogelijk). De dead end configuratie met automatisch spuien werkt zeer goed. De onderlinge afwijkingen in celspanningen nemen toe met de stroomsterkte en vormen, mits deze niet te groot zijn, geen problemen. Na circa 1 jaar en 3 maanden te zijn bedreven, liggen de afnamen in spanning van de cellen tussen de 1 en 14 %. Dit betekent dat de prestaties (vermogen) van de stack gemiddeld met circa 4,4 % (inclusief toenames van sommige celspanningen en zonder cel 14) is afgenomen.

Het elektrisch (spannings-) rendement ligt afgerond tussen de 36 % (150 A) en 83 % (0 A).

De beproefde brandstofcel voldoet aan de gestelde tril- en schokeisen en vertoont geen beschadigingen na het aanbrengen van drukverschillen tot 10 bar tussen de waterstof- en luchtkant.

Executive summary

Title : Testing of a 1 kW De Nora solid polymer electrolyte fuel cell for application on naval surface ships.
Part 2 : Final report phase 1.

Authors : C.E. Kluiters, D. Schmal

Date : June 9, 1997

Contract number : A94/KM/133

TDCK nummer : TD97-0211

Report number : R 97/124

The development of fuel cells for traction accelerated the last years because of more strict emission demands for road vehicles. Because of these rapid developments a commercial application in 5 to 10 years is feasible which means that the fuel cell can be used for the generation of electric energy on board of naval ships for which installation choices have to be made in this time period..

In the frame of a project started in 1994 for the Royal Netherlands Navy (first phase) a broad orientation is taken place in the field of the possible applications of fuel cells on ships for energy supply of electrical systems on board in case of separated electricity generation and traction installations and integrated energy generation and traction installations.

In 1994 a system study has been executed. It seems that in case of application of fuel cells a energy saving of several tens of percents on (naval) ships is possible. On the basis of several aspects the polymer electrolyte fuel cell (PEFC) was chosen as the best type for use on board of ships. This led to several contacts with potential suppliers of PEFC's. In 1995 a leasing contract for a 1 kW PEFC was drawn up with the Italian company De Nora. With this fuel cell experimental experience will be gained and integration in a system will be executed. Hydrogen will be used as fuel.

In part 1 of the reporting about the fuel cell research at TNO [1] the test facility and the first tests are described.

In this report the tests with the fuel cell and the results will be discussed.

196 tests were executed with the stack (a total of approximately 73 kWh was delivered by the stack). Decrease of the hydrogen stoichiometry from 1.5 down to 1.05 and increase of the air stoichiometry from 1.5 up to 2.0 are of no influence to the performance of the stack. A decrease of the air stoichiometry to 1.3 gives no problems but has energetically no advantages (compressor). The stack temperature has the most significant influence on the performance of the stack (100 A continuously

is possible at temperatures above 40 °C). The dead end configuration works very well. The deviations in cell voltages increase with the current and are, in case they are not too high, of no concern. After 1 year and 3 months of testing the cell voltages have decreased in value between 1 and 14 %. This implicates that the performance (power) of the stack has decreased with approximately 4.4 % (including increases of some cell voltages and without taking cell 14 into account).

The electric (voltage) efficiency lies on average between 36 % (150 A) and 83 % (0 A).

The tested fuel cell meets the given vibration and shock requirements and shows no sign of damage at pressure differences up to 10 bars between the hydrogen and air compartments.

Samenvatting

De ontwikkeling van brandstofcellen voor mobiele aandrijving is de laatste jaren in een versnelling geraakt ten gevolge van de steeds strengere emissie-eisen aan wegvoertuigen. Met name de vaste polymeer elektrolyt brandstofcel (Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC) is een kansrijk type voor deze toepassing en ook voor toepassing op schepen.

Een 1 kW PEFC stack is verkregen van de Italiaanse firma De Nora voor het opdoen van experimentele ervaring met dit type stack.

Via een speciaal hiervoor geïnstalleerd computergestuurd brandstofcelteststelsel kan de brandstofcel volgens ieder gewenst belastingspatroon worden belast.

Er zijn 196 testen uitgevoerd met de stack. Er is cumulatief circa 73 kWh aan energie aan de stack onttrokken. Een verlaging van de waterstofstoichiometrie van 1,5 naar 1,1 heeft geen invloed op de prestaties van de stack. Een verhoging van de luchtstoichiometrie van 1,5 naar 2,0 is ook niet van invloed op de prestaties van de stack. Bij een waterstofstoichiometrie van 1,05 (en hoger) levert de stack geen verminderde prestaties. In dat geval zal, om vervuiling of waterafzetting op de anode te voorkomen, de mogelijkheid tot van tijd tot tijd spuien moeten worden gehandhaafd. De stacktemperatuur heeft van alle parameters de grootste invloed op de prestaties van de brandstofcel, vooral bij hoge belasting. Er blijkt dat een belasting van 100 A continu pas bij temperaturen van 40 °C en hoger mogelijk is. De dead end configuratie met automatisch spuien werkt zeer goed. Automatisch en regelmatig spuien zorgt dat het gas zich evenredig verdeelt, wat er toe leidt dat de gasdistributie optimaler wordt en de celspanningen stabiel blijven. Dit betekent wel dat er door het spuien een verlies aan waterstofgas is van 3,4 % in het geval van de uitgevoerde experimenten. Een verlaging van de luchtstoichiometrie naar 1,3 kan probleemloos, maar loont energetisch (compressor) niet. De onderlinge afwijkingen in celspanningen nemen toe met de stroomsterkte en vormen, mits deze niet te groot zijn, geen problemen. Na circa 1 jaar en 3 maanden te zijn bedreven, liggen de afnamen in spanning van de cellen tussen de 1 en 14 %. Dit betekent dat de prestaties (vermogen) van de stack gemiddeld met circa 4,4 % (inclusief toename van sommige celspanningen en zonder cel 14) is afgenomen. Het elektrisch (spannings-) rendement ligt afgerond tussen de 36 % (150 A) en 83 % (0 A).

De beproefde brandstofcel voldoet aan de gestelde tril- en schokeisen en vertoont geen beschadigingen na het aanbrengen van drukverschillen tot 10 bar tussen de waterstof- en luchtkant.

Inhoud

Management uittreksel	2
Executive summary	4
Samenvatting	6
1. Inleiding	8
2. De werking van de vaste polymeer brandstofcel	9
2.1 Algemeen	9
2.2 Werking van de De Nora 1 kW PEFC stack	9
2.3 Specificaties van de De Nora 1 kW stack	11
3. Testcondities en resultaten	12
3.1 Testopstelling	12
3.2 Overzicht metingen	12
3.3 De invloed van de waterstofstoichiometrie	13
3.4 De invloed van de stacktemperatuur	17
3.5 De invloed van een waterstof dead end configuratie	18
3.6 De invloed van de luchtstoichiometrie	21
3.7 Koude start	25
3.8 Celspanningen	26
3.9 Rendementsberekeningen	30
3.10 Tril- en schokproeven	32
3.11 Drukproeven	33
3.12 Inspectie van de stack door De Nora	33
4. Vervolgonderzoek	35
5. Conclusies	37
6. Referenties	38
Verantwoording	39
Bijlage A Technical characteristics of DNP units	40

Report Documentation page

Distributielijst TNO-MEP rapport R 97/124

1. Inleiding

De ontwikkeling van brandstofcellen voor mobiele aandrijving en stationaire toepassing is de laatste jaren in een versnelling geraakt ten gevolge van de steeds strengere emissie-eisen. Met name de vaste polymeer elektrolyt brandstofcel (Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC) is een kansrijk type voor toepassing op schepen.

In het kader van een in 1994 opgestart project voor de Koninklijke Marine (eerste fase) vindt een brede oriëntatie met betrekking tot de toepassingsmogelijkheden van brandstofcellen op schepen zowel voor energievoorziening van elektrische systemen aan boord bij gescheiden elektriciteitsopwekking en voortstuwingsinstallaties als voor geïntegreerde energieopwekkings- en voortstuwingsinstallaties plaats.

In 1994 is een systeemstudie uitgevoerd, waaruit blijkt dat door toepassing van brandstofcellen een energiebesparing van tientallen procenten op (marine)schepen mogelijk is [2,3]. Op grond van diverse aspecten is de polymere brandstofcel als meest in aanmerking komend type voor gebruik op schepen gekozen [2,3]. Dit leidde tot contacten met diverse potentiële leveranciers van dit type brandstofcel en hebben uiteindelijk geleid in 1995 tot het leasen van een 1 kW PEFC stack van de firma De Nora (I) voor het opdoen van experimentele ervaring met dit type stack.

Het aspect van de waterstofproductie aan boord van schepen met een zogenaamde fuel processor ten behoeve van de brandstofcel is (nog) buiten beschouwing gelaten. Het wordt wel onderkend dat dit een zeer belangrijk aspect is voor het mogelijk toepassen van PEFC generatoren aan boord van oppervlakteschepen. Verwacht wordt dat er op korte termijn civiele ontwikkelingen op het gebied van fuel processors opgestart zullen worden, ook voor het gebruik van "logistieke" brandstoffen. Indien dit van toepassing is, zal bekeken worden of het zinvol is te participeren in een dergelijke ontwikkeling.

Dit rapport beschrijft diverse praktische testen die met de De Nora 1 kW stack zijn uitgevoerd, waarbij meer gedetailleerd aandacht is besteed aan de invloed van variabelen zoals druk, stoichiometrie en temperatuur op de werking. Dit rapport is een vervolg op het eerder uitgebrachte rapport : Deel 1. Testopstelling en eerste testresultaten [1] en is tevens bedoeld als eindrapportage van fase 1 van het project "Brandstofcellen" aan boord van oppervlakteschepen.

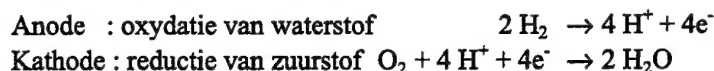
In hoofdstuk 2 wordt ingegaan op de werking van de vaste polymeer brandstofcel. In hoofdstuk 3 worden de testen en de resultaten besproken. Hoofdstuk 4 gaat over het geplande vervolgonderzoek en hoofdstuk 5 geeft de conclusies.

2. De werking van de vaste polymeer brandstofcel

2.1 Algemeen

Bij de vaste polymeer brandstofcel (PEFC) is de elektrolyt een ionen geleidend vast polymeer namelijk Nafion® 117. De cel heeft een positieve (kathode) en een negatieve (anode) pool. Aan de anode wordt waterstof geoxydeerd en aan de kathode wordt zuurstof gereduceerd.

De elektrochemische reacties die optreden zijn de volgende:



De PEFC kenmerkt zich door een relatief lage werktemperatuur, een klein volume, een hoog rendement, een hoge vermogensdichtheid (W/l) en een hoog specifiek vermogen (W/kg). De waarden hiervan zijn in het algemeen in de orde van 100-300 W/l en W/kg, terwijl recentelijk stacks met waarden van circa 1 kW/l en 1 kW/kg zijn ontwikkeld [4]. De werking is optimaal bij een temperatuur van 70°C (minimale celweerstand). De PEFC heeft een modulair ontwerp; door meer cellen toe te voegen kan van 1 tot 5 kW gegaan worden met dit ontwerp.

2.2 Werking van de De Nora 1 kW PEFC stack

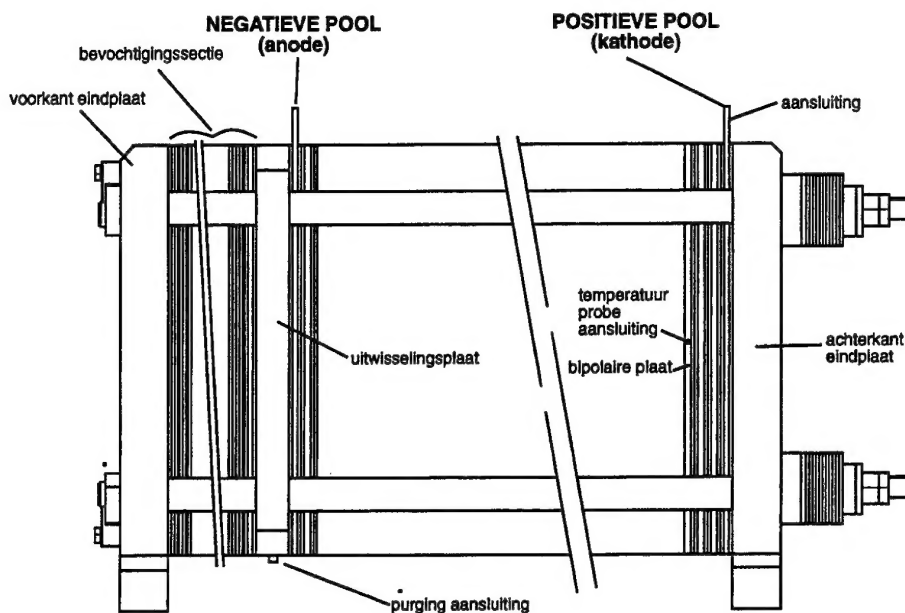
De De Nora 1 kW stack bestaat uit 2 secties:

- Het gedeelte waar het elektrisch vermogen wordt opgewekt. Dit is opgebouwd uit 20 cellen (255 cm² celoppervlak (≈ 15x15 cm, celdikte 8 mm)) die in serie geschakeld zijn. Deze cellen zijn samengepakt in een compacte en robuuste behuizing.
- Er is geïntegreerd in de stack een bevochtigingssectie, waarin de reactiegassen worden voorbehandeld voordat deze de cellen betreden. De twee secties zijn van elkaar gescheiden door middel van een dikke metalen plaat, die ook wel wordt aangeduid als uitwisselingsplaat.

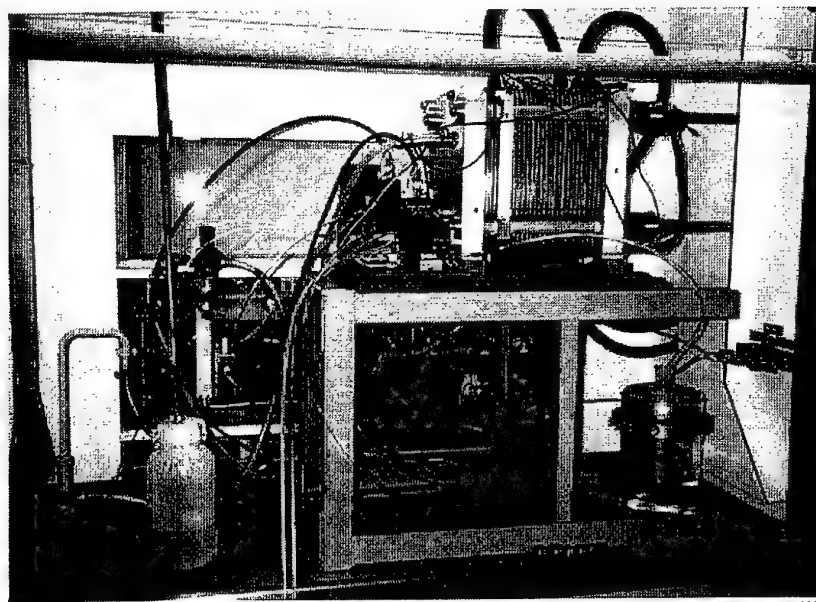
Aan de voorzijde van de stack bevinden zich de aansluitingen voor de reactiegassen en het demi-watercircuit. Zo is er een in- en uitgang voor het waterstofgas en een in- en uitgang voor lucht. Het watercircuit heeft twee functies. Ten eerste het bevochtigen van de membranen en de reactiegassen en ten tweede het voorverwarmen en koelen van de stack.

De gasdebieten moeten kunnen worden geregeld. Tevens moeten de systeemdrukken gecontroleerd worden. De drie drukken (waterstof, lucht, water) moeten dicht bij elkaar liggen om de membranen niet te veel te belasten.

Aan de uitgang van zowel de anode als de kathode is een afvoerslang met een open-dichtkraantje voorzien. Dit is om periodiek te kunnen spuien. Spuien is nodig om eventuele waterafzetting (druppeltjes) op het membraan weg te kunnen blazen, daar deze waterafzetting de werking van de brandstofcel kan verslechteren. In figuur 2.1 is een zijaanzicht en in figuur 2.2 een foto van de stack gegeven.



Figuur 2.1 Zijaanzicht van de De Nora PEFC 1 kW stack.



Figuur 2.2 De De Nora PEFC 1 kW stack in de TNO laboratoriumopstelling.

2.3 Specificaties van de De Nora 1 kW stack

De specificaties van de De Nora PEFC 1 kW stack zijn in tabel 2.1 gegeven.

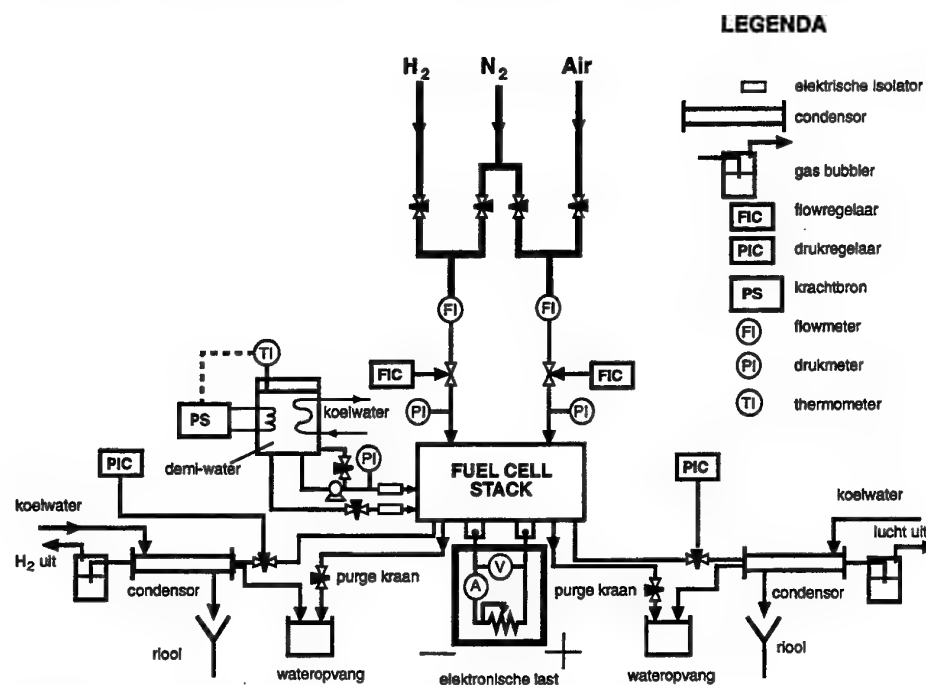
Tabel 2.1 Specificaties van de De Nora PEFC 1 kW stack.

Omschrijving		Waarde
Nominale stroomsterkte	[A]	100
Nominale spanning	[V]	10
Nominale vermogen	[W]	1000
Membranen		Nafion®117
Brandstof		waterstof H ₂
Oxidant		lucht
Brandstofverbruik	[l/h]	840
Maximaal brandstof debiet	[l/h]	1680
Oxidant verbruik [l/h]		2000
Maximaal oxidant debiet	[l/h]	4000
Werkdruk kathode	[bar abs]	3,0
anode	[bar abs]	2,5
Werktemperatuur	[°C]	70
Koel/bevochtigingsvloeistof		demi-water
Koel/bevochtiging debiet	[l/h]	400
Koel/bevochtigingsvloeistofdruk	[bar abs]	2,75
Elektrodes (fabricage De Nora)		Pt op kool
Bipolaire plaat (fabricage De Nora)		grafiet met Al
Eindplaten e.d.		aluminium
Massa	[kg]	45
Volume	[l]	25,2
Afmetingen (l x b x h)	[cm]	30 x 28 x 30
Platina belading op elektroden	[mg/cm ²]	1
Rendement (0,5 V/cel)	[%]	45
(0,6 V/cel)	[%]	50
(0,7 V/cel)	[%]	57

3. Testcondities en resultaten

3.1 Testopstelling

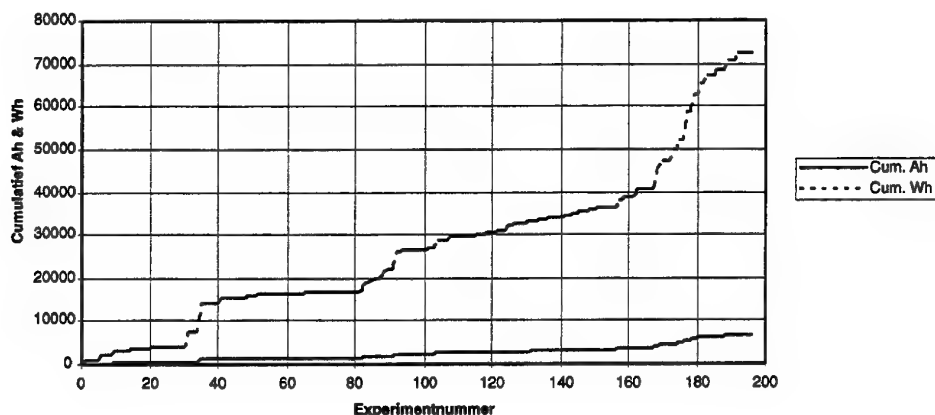
In figuur 3.1 is een schematisch overzicht gegeven van de zelf ontworpen en gebouwde test- en meetopstelling. Voor meer details wordt naar [1] verwezen.



Figuur 3.1 Schematische voorstelling van de testopstelling.

3.2 Overzicht metingen

In figuur 3.2 is de historie van de brandstofcel weergegeven. Hier is de cumulatieve waarde voor de aan de stack onttrokken lading en energie weergegeven als functie van het experimentnummer. Er zijn 196 testen uitgevoerd met de stack. De sterke toenames in deze figuur duiden op duurtesten. Er is cumulatief circa 73 kWh aan energie aan de stack onttrokken (overeenkomend met 73 uur continue nominale belasting van 100 A). Na experimentnummer 142 is er een defect in cel 14 opgetreden nadat de stack ongeveer 35 kWh aan energie heeft geleverd. De oorzaak hiervoor is op basis van metingen niet duidelijk geworden en zal worden nagegaan bij De Nora na het terugleveren van de stack begin 1997.

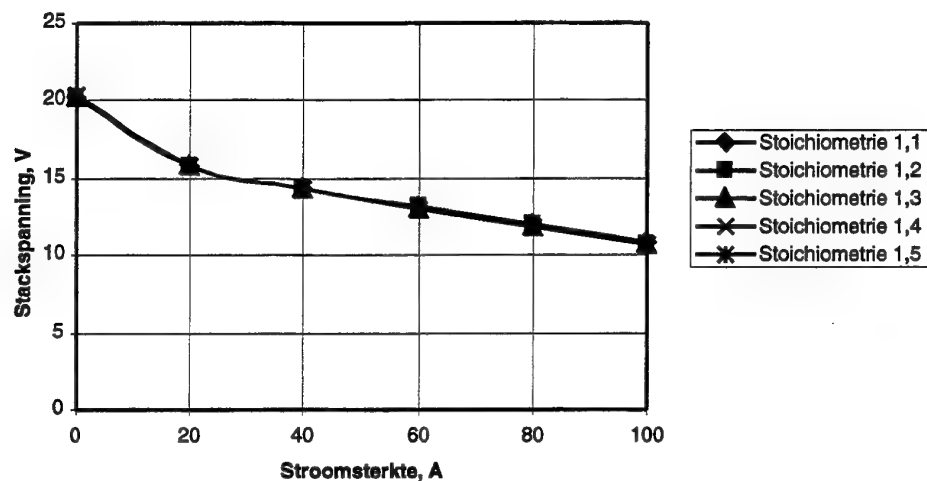


Figuur 3.2 Historie van de brandstofcel; cumulatieve waarden voor de onttrokken lading en energie als functie van het experimentnummer

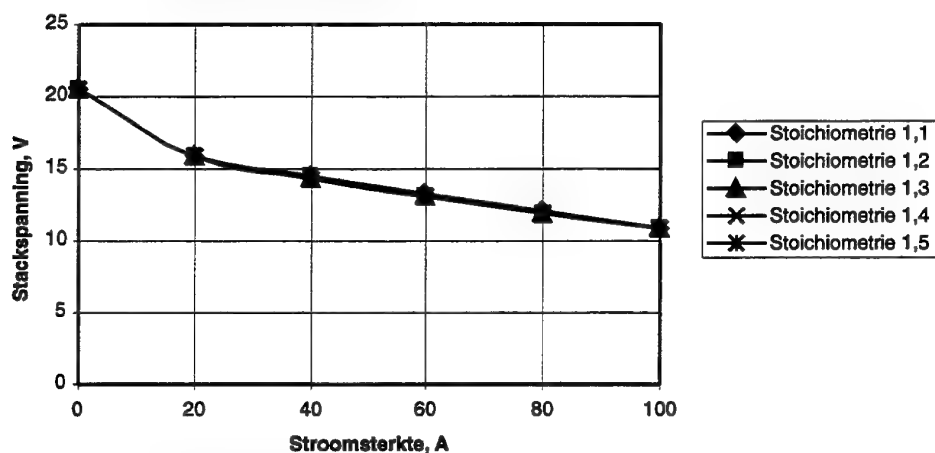
3.3 De invloed van de waterstofstoichiometrie

Er is een aantal experimenten uitgevoerd waarbij de waterstofstoichiometrie werd gevarieerd van 1,1 naar 1,5 in stapjes van 0,1. De waarde 1,5 is de in eerste instantie door De Nora aanbevolen minimum waarde. Lagere waarden (indien mogelijk) zijn echter gewenst in verband met energieverbruik en spui (veiligheidsaspecten). De stack werd belast met stroomsterkten van 100, 80, 60, 40, 20 en 0 A. Bij deze stroomsterkten werd de stackspanning opgenomen. Wanneer deze spanningswaarden worden uitgezet tegen de stroomsterkten dan resulteert een polarisatiecurve met andere woorden een stroomspanningscurve.

De vraag waar het om ging bij deze proeven is hoever de stoichiometrieën omlaag kunnen voordat dit problemen geeft. In figuur 3.3 zijn stroomspanningskrommen gegeven voor 5 waterstofstoichiometrieën, waarbij de luchtstoichiometrie constant 1,5 was. Hier is duidelijk te zien dat een verlaging van de waterstofstoichiometrie van 1,5 naar 1,1 geen invloed heeft op de stackspanningen van de stack met andere woorden de prestaties zijn zo goed als gelijk.



Figuur 3.3 Stroomspanningskrommen voor 5 waterstofstoichiometrieën en een constante luchtstoichiometrie van 1,5



Figuur 3.4 Stroomspanningskrommen voor 5 waterstofstoichiometrieën en een constante luchtstoichiometrie van 2,0

In figuur 3.4 zijn ook de stroomspanningskrommen gegeven voor 5 waterstofstoichiometrieën, waarbij de luchtstoichiometrie nu constant 2,0 was. Wanneer de figuren 3.3 en 3.4 met elkaar worden vergeleken is duidelijk te zien dat een verhoging van de luchtstoichiometrie van 1,5 naar 2,0 geen invloed heeft op de prestaties van de stack.

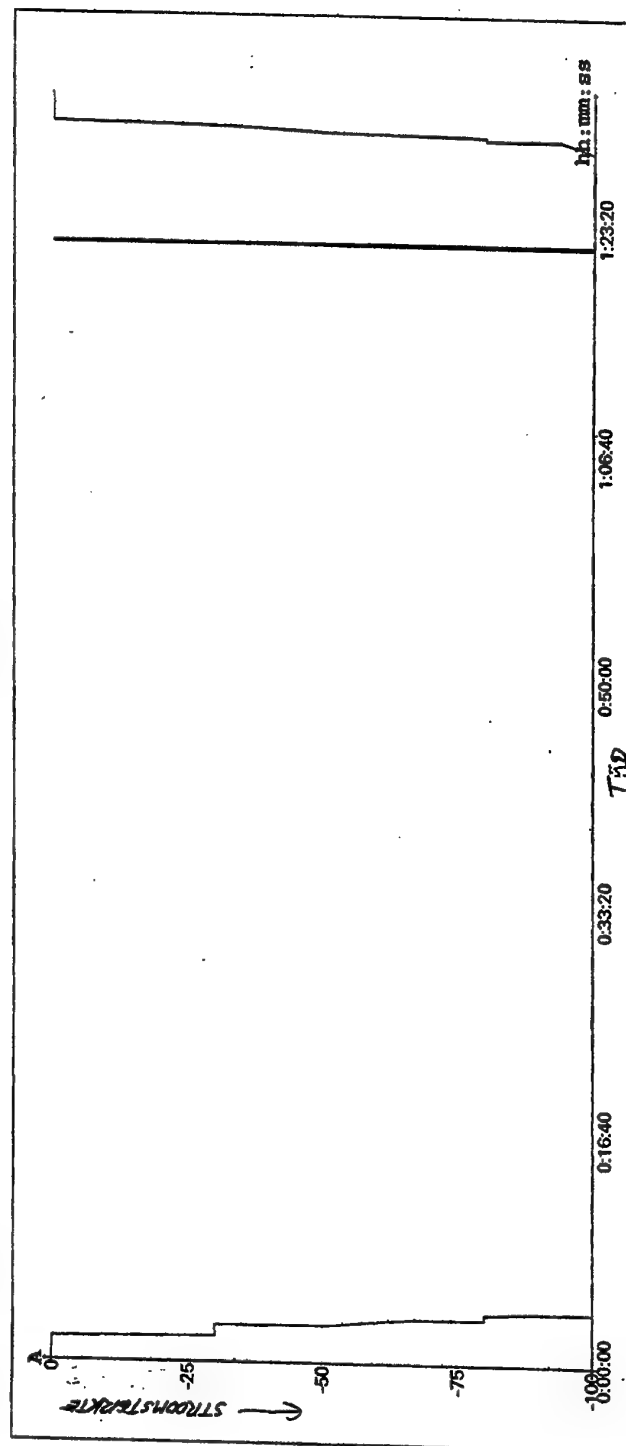
Hierna is een experiment uitgevoerd om de minimaal toelaatbare waterstofstoichiometrie te bepalen, waarbij de waterstofstoichiometrie stapsgewijs werd verlaagd om te zien wanneer de prestaties van de stack verminderden. De luchtstoichiometrie werd constant gehouden op een waarde van 1,5.

B/S - 600 Measuring data list: FuelCell, TS000125

Date/Time : 2-05-98 11:21:04
Operator : Kuiters
Battery ID : FuelCell
Nominal voltage : 20.00 V
Program : FCtest
Circuit : Crc0003
Test section : TS000125
Start of test : 28-03-96 13:09:08

Source : De Nora
Nominal current : 100.00 A
Battery type : SPEFC
Nominal capacity : 0.00 Ah

Comment : Comment
End of test : 28-03-98 14:41:41



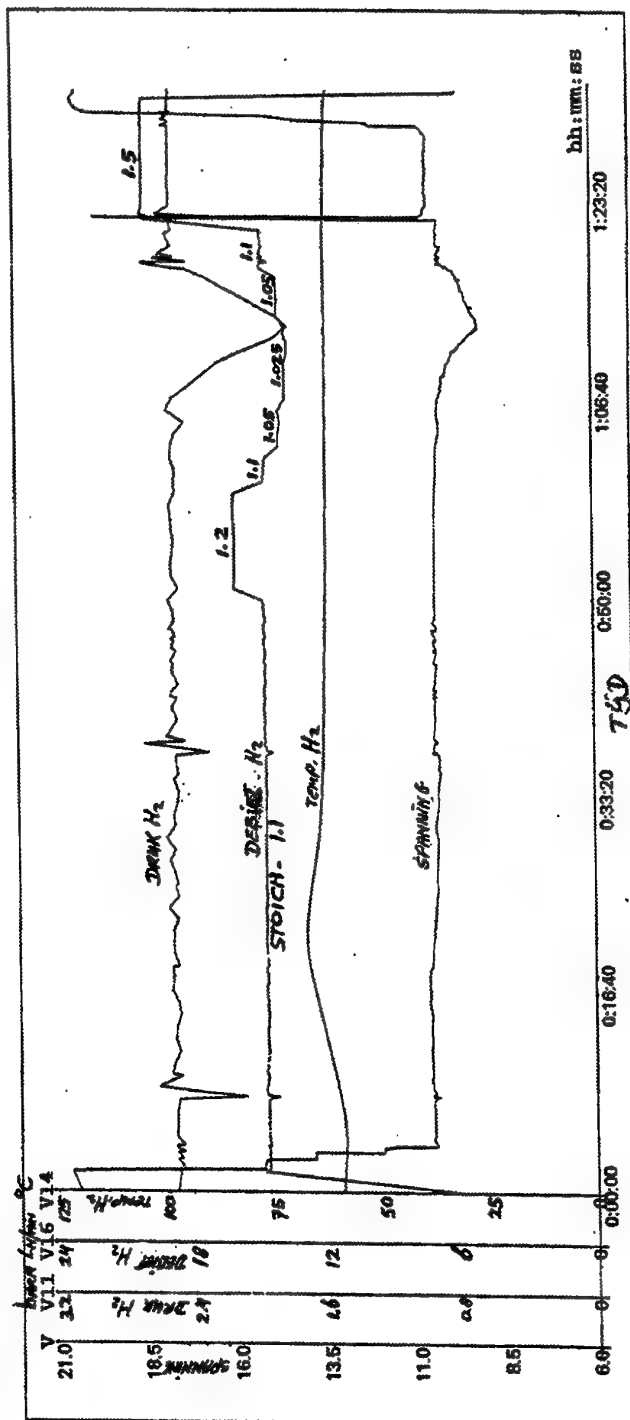
Figuur 3.5 Belastingspatroon

BTS-600 Measuring data list: FuelCell, TS000125

Date/Time : 2:05:56 12:30:58
 Operator : Kullers
 Battery ID : FuelCell
 Nominal voltage : 20.00 V
 Program : FCtest
 Circuit : Crc0003
 Test section : TS000125
 Start of test : 28-03-98 13:09:08

Source : De Noor
 Nominal current : 100.00 A
 Comment :
 End of test : 28-03-98 14:41:41

Battery type : SPEFC
 Nominal capacity : 0.00 Ah



Figuur 3.6 Stackspanning, stacktemperatuur, gasdebiet voor waterstof en gasdruk aan waterstofzijde

In figuur 3.5 is het belastingspatroon gegeven. De stack werd belast met een constante stroomsterkte van 100 A. Figuur 3.6 toont de stackspanning, de stacktemperatuur, het gasdebiet voor waterstof (en dus stoichiometrie) en de gasdruk aan waterstofzijde van de stack. Er is hier te zien dat bij waterstofstoichiometrieën van 1,2, 1,1 en 1,05 de stack geen verminderde prestaties levert. Pas bij een stoichiometrie van 1,025 stort de stackspanning in. Tevens daalt de gasdruk aan waterstofzijde. Dit kan een praktisch probleem zijn, omdat dan in deze configuratie door de drukregelaar aan de uitlaat van de stack vrijwel geen gas meer stroomt om de druk te kunnen regelen. Wellicht is dit probleem met een closed end (of dead end systeem; gasuitlaat aan waterstofzijde afsluiten) opgelost.

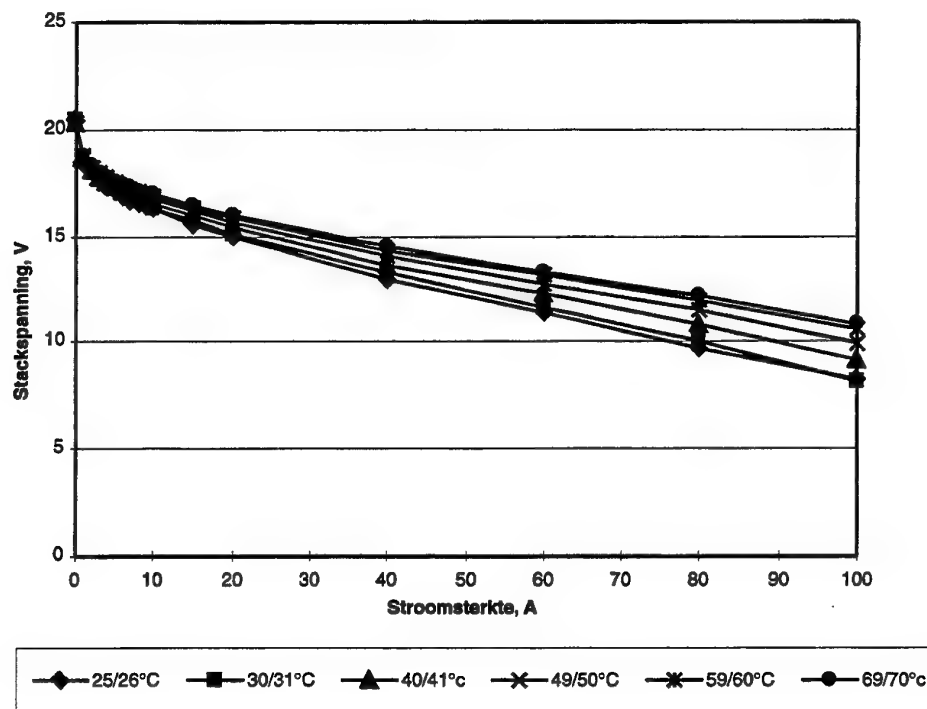
In hoofdstuk 3.5 zal hier op worden teruggekomen. In dat geval zal, om vervuiling of waterafzetting op de anode te voorkomen, de mogelijkheid tot van tijd tot tijd spuien moeten worden gehandhaafd.

Wanneer in het experiment opnieuw een waterstofstoichiometrie van 1,05 aanwezig is, herstellen de stackspanning alsmede de gasdruk zich tot normale waarden. Indien deze waterstofstoichiometrie ook op langere termijn toelaatbaar is, wordt het systeem aan de waterstofzijde waarschijnlijk sterk vereenvoudigd omdat volstaan kan worden met éénmalige doorstroming (geen recirculatiepomp nodig). Overigens geldt dit alleen als zuivere waterstof wordt gebruikt, dus niet bij gasmengsels, bijvoorbeeld reformergas.

Ook het verlagen van de luchtstoichiometrie is van groot belang, omdat met de huidige stand van de compressortechniek (bij stoichiometrie 2) ongeveer $\frac{1}{4}$ van de opgewekte energie nodig is voor het comprimeren van de lucht (zie hoofdstuk 3.6).

3.4 De invloed van de stacktemperatuur

Figuur 3.7 toont zes stroomspanningscurven die bij verschillende temperaturen zijn opgenomen. Duidelijk is te zien dat de prestatie (geleverde vermogen) van de stack toeneemt met de temperatuur. Bij een temperatuur van 25/26 °C levert de stack al een vermogen van meer dan 0,8 kW. De stacktemperatuur is de parameter die de grootste invloed heeft op de prestaties van de brandstofcel, vooral bij hoge belasting. Bij lage temperaturen zijn de celweerstand hoger en dus ook de ohmse verliezen.



Figuur 3.7 Stroomspanningscurven bij verschillende stacktemperaturen; stoichiometrie lucht is 1,5 en waterstofstoichiometrie is 1,1.

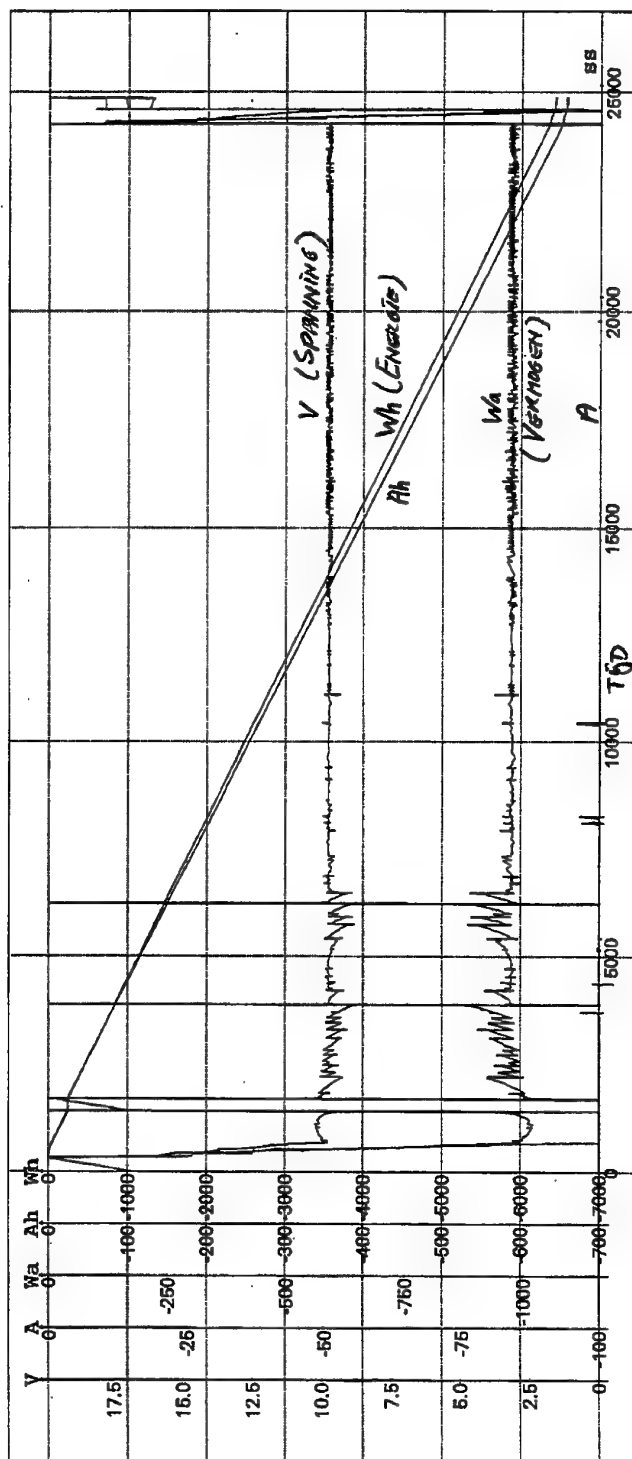
3.5 De invloed van een waterstof dead end configuratie

In de dead end configuratie wordt de uitlaat aan de waterstofzijde afgesloten en wordt de gasfles als het ware volledig open gezet. Nu zal de stack naar behoefte waterstofgas opnemen met een stoichiometrie van 1,0. De debietregelaar evenals de drukregelaar worden volledig geopend, waardoor ze als meetinstrumenten fungeren. De werkdruk van 2,5 bara aan waterstofzijde wordt nu via een reduceerventiel ingesteld.

Figuur 3.8 toont het resultaat van de dead end test met 19 cellen, daar inmiddels cel 14 extern is kortgesloten wegens het instorten van de spanning van deze cel. Er is een belasting van 100 A, via stapjes van 10 A, ingesteld waarbij er handmatig zo nu dan werd gespuid. Tijdens dit instellen van toenemende stroomsterkte, nam het waterstofgasdebiet conform de verwachtingen lineair toe met de belasting.

BTS - 600 Measuring data list: FuelCell, TS000177

Date/Time : 28-10-96 9:51:22
 Operator : Kluiters
 Battery ID : FuelCell
 Nominal voltage : 20.00 V
 Program : Fctest
 Circuit : Circ0003
 Test section : TS000177
 Start of test : 24-10-96 8:26:25
 Source : De Nora
 Nominal current : 100.00 A
 Battery type : SPEFC
 Nominal capacity : 0.00 Ah
 Comment : Dead End
 End of test : 24-10-96 16:21:34



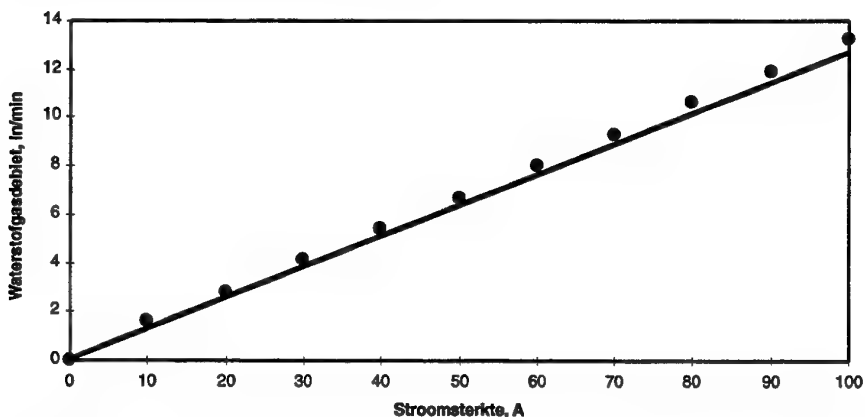
Figuur 3.8 Resultaat van een belastingtest (100 A) in de dead end configuratie.

De dead end configuratie werkt op zich goed, maar er bleek een noodzaak tot regelmatig spuien om de waterdruppels aan de anodezijde te kunnen afblazen. Na enige tijd trad er namelijk een sterke terugval van enkele celspanningen op waardoor de test automatisch werd onderbroken. Het debiet waterstofgas vertoont na spuien een piek. Dit komt doordat er een waterstofgasverlies ontstaat ten gevolge van het spuien, waarna de cellen zich "volzuigen" met gas.

Met de hand spuien is in de praktijk ondoenlijk, zodat besloten is om het spuien te automatiseren. Nadat het spuien (1 seconde lang) was geautomatiseerd (op $t = \text{ca. } 7000$ seconden na aanvang van de proef in figuur 3.8) bleven de celspanningen stabiel. Deze zakten wel in waarde ten gevolge van waterophoping op de anode, maar kwamen direct terug op de oude waarden nadat er was gespuid. Dit verklaart het zaagtandverloop van de stackspanning in figuur 3.8. Op $t = \text{ca. } 15300$ seconden is de automatische spui-frequentie opgevoerd van 1 keer per 60 s naar 1 keer per 30 s. Dit had een kleine verhoging van de stackspanning tot gevolg. Verdere verhoging van de spui-frequentie naar 1 keer per 10 s had eerder een verslechtering dan een verbetering van de prestaties van de stack tot gevolg, waardoor weer verder is gegaan met 1 keer per 30 s.

Het verloop van de hoeveelheid onttrokken A_h en W_h is lineair wat ook duidt op een stabiele stroom (logisch vanwege galvanostatische belasting) en stackspanning. De hoeveelheid geleverde energie is dan de integraal van het geleverde vermogen dat eveneens stabiel was (zie figuur 3.8; $W_a = \text{vermogen}$). De dead end configuratie met automatisch spuien (1 maal in de 30 seconden gaf het beste resultaat) werkt zeer goed. In deze test heeft de stack gedurende meer dan 5 uur een vrijwel constant vermogen van circa 975 Watt geleverd.

Figuur 3.9 toont het waterstofgasdebiet bij een stoichiometrie van 1,0 als functie van de stroomsterkte. De getrokken lijn stelt het theoretische waterstofdebiet voor volgens de fabrikant (De Nora). Deze lijn is verkregen door het voorgeschreven debiet bij een stoichiometrie van 1,5 te delen door deze factor en vervolgens te vermenigvuldigen met 0,95 (19 cellen in plaats van 20 (cel 14 is kortgesloten)). De stippen zijn door TNO gemeten waarden.



Figuur 3.9 *Debiet waterstofgas als functie van de stroomsterkte bij een dead end configuratie berekend en gemeten (stoichiometrie = 1,0)*

Uit de dead end experimenten bleek dat er voor een stroomsterkte van 100 A een waterstofgasdebiet van 13,2 l_n/min nodig was voor 19 cellen. Theoretisch is er voor 100 A het volgende debiet benodigd voor één cel:

$$\text{Debiet} = \frac{I * V_{\text{mol}} * 60}{n * F} = \frac{100 * 22,4 * 60}{2 * 96485} \left[\frac{\text{l}_n \text{H}_2}{\text{min}} \right] \quad (1)$$

Dit is voor 19 cellen : 12,77 l_n/min

Dus er wordt een factor 13,2/12,77 = 1,034 meer waterstofgas "gevraagd" door de brandstofcel dan er voor 100 A nodig was. Dit betekent dat er door het spuien een verlies is van 3,4% aan waterstofgas. Tijdens het benodigde spuien verliest de stack waterstof en is dit verlies groter naarmate het gasdebiet groter is (bij grotere stroomsterkten). Het verlies is dus enkele procenten (stoichiometrie circa 1,03 à 1,04). Dit resultaat komt goed overeen met het resultaat van de lage waterstofstoichiometrietest (open end) . Hier bleek bij 100 A een waterstofstoichiometrie van 1,05 geen problemen op te leveren; een stoichiometrie van 1,025 was niet mogelijk.

3.6 De invloed van de luchtstoichiometrie

Daar een verlaging van de luchtstoichiometrie van belang is (energiebesparing op het comprimeren van lucht), is een test uitgevoerd waarbij de stack belast is met een lagere luchtstoichiometrie dan 1,5. Gezien de goede resultaten met automatisch spuien is besloten om dit experiment uit te voeren met een waterstofstoichiometrie van 1,1 bij open end met automatisch spuien. De resultaten van deze test staan in figuur 3.10. Allereerst toont deze test een koude start, welke in het hoofdstuk 3.7 zal worden besproken. Nadat de stack op temperatuur was, bleek dat ook hier gedurende 4 uur lang de stackspanning en het vermogen (985 Watt) stabiel waren. Vervolgens is de luchtstoichiometrie verlaagd van 1,5 naar 1,4. Dit gaf geen problemen, wel was het geleverde vermogen wat lager. Een verdere verlaging naar 1,3 kon probleemloos, maar bij een luchtstoichiometrie van 1,2 stortten enige celspanningen in. Hierna is weer een luchtstoichiometrie van 1,3 ingesteld. Gedurende circa 30 minuten is dit gedaan. Het bleek dat de prestaties van de stack bij een lagere luchtstoichiometrie lager, maar wel stabiel zijn.

Uit berekeningen blijkt eveneens dat de afname in vermogen van circa 75 Watt groter is dan de berekende vermogensbesparing van de compressor van circa 23 Watt om de lucht 0,2 bar minder te comprimeren. Een verlaging van de luchtstoichiometrie loont dus niet.

Figuren 3.11 en 3.12 tonen de gasdrukken en het geleverde vermogen tijdens de dead end respectievelijk de open end test.

BTS - 600 Measuring data list: FuelCell, TS000179

Date/Time : 6-11-96 13:44:09

Operator : Kuiters

Battery ID : FuelCell

Nominal voltage : 20.00 V

Program : FTest

Circuit : Chr0003

Test section : TS000179

Start of test : 6-11-96 9:58:30

Source : Da Nora

Nominal current : 100.00 A

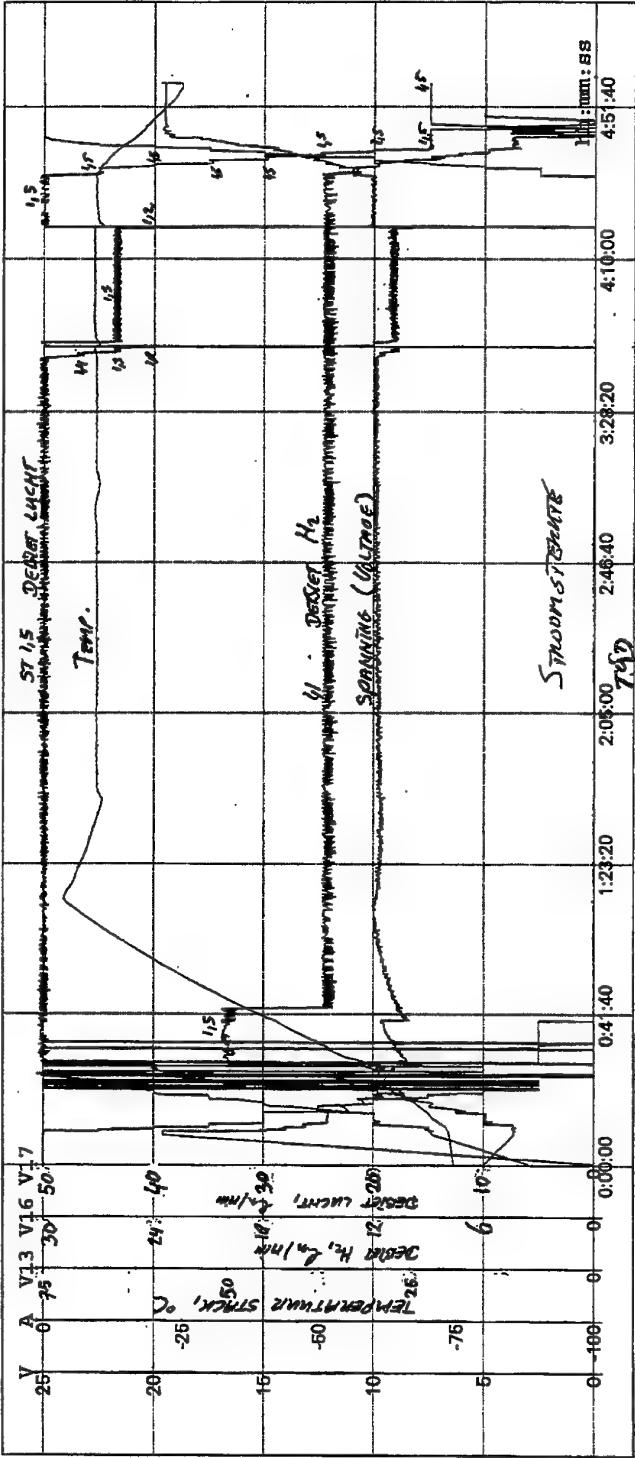
Battery type : SPEFC

Nominal capacity : 0.00 Ah

Comment : Comment

End of test : 6-11-96 16:09:07

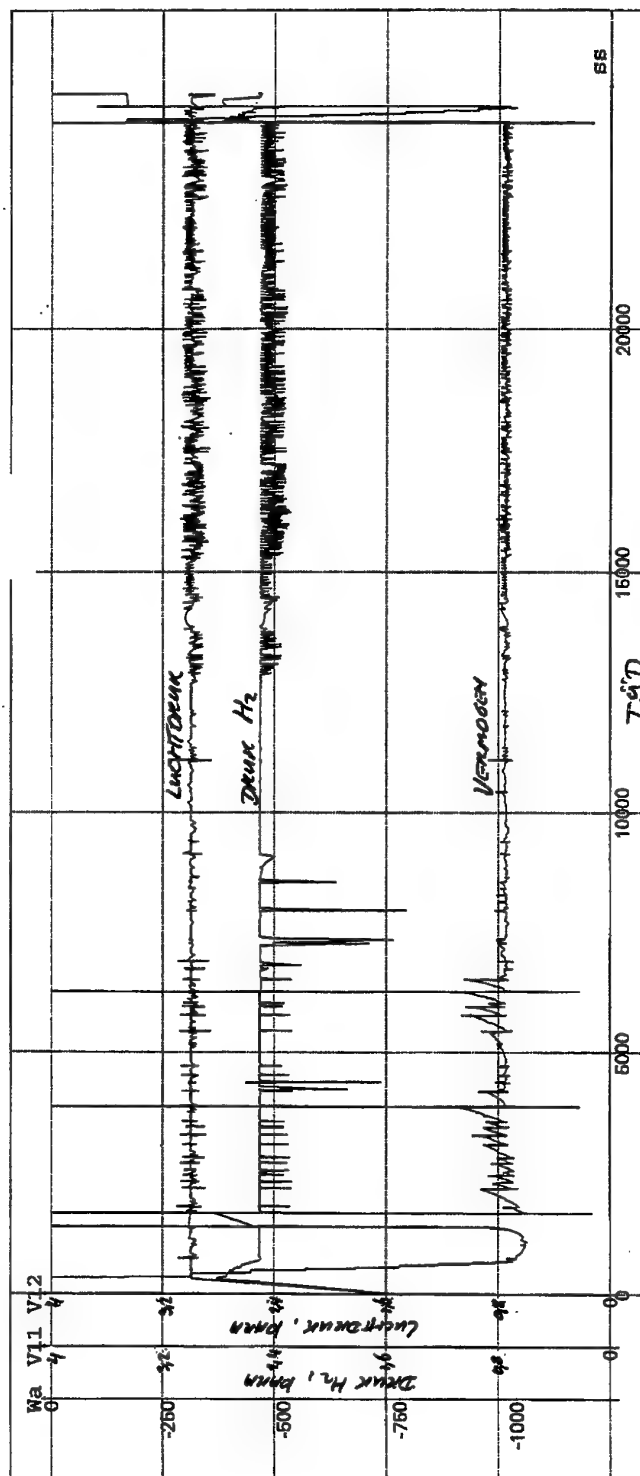
Comment : Passing automatically in per 30 sec.



Figuur 3.10 Gasdebieten, stackspanning, stroomsterkte en stacktemperatuur tijdens de open end test.

BTS-600 Measuring data list: FuelCell, TS000177

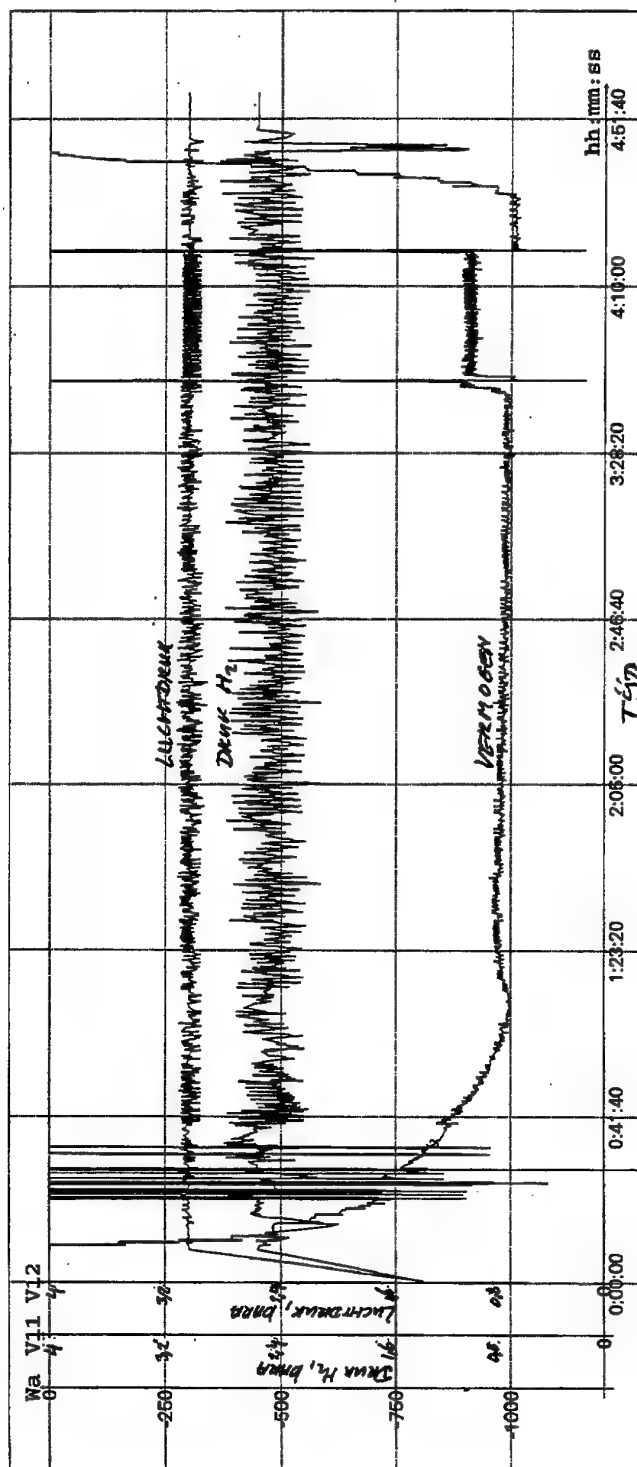
Date/Time	: 6-11-98 14:26:08	Source	: De Nora	Battery type	: SPEFC
Operator	: Kluiters	Nominal current	: 100.00 A	Nominal capacity	: 0.00 Ah
Battery ID	: FuelCell	Comment	: Dead End		
Nominal voltage	: 20.00 V	End of test	: 24-10-98 15:21:34		
Program	: FCtest				
Circuit	: CIRC0003				
Test session	: TS000177				
Start of test	: 24-10-98 8:26:25				



Figuur 3.11 Gasdrukken en het geleverde vermogen tijdens de dead end test

BTS - 600 Measuring data list: FuelCell, TS000179

Date/Time	: 6-11-96 14:28:26	Source	: De Nora	Battery type	: SPEFC
Operator	: Kluiters	Nominal current	: 100.00 A	Nominal capacity	: 0.00 Ah
Battery ID	: FuelCell	Comment	: Comment		
Nominal voltage	: 20.00 V	End of test	: 6-11-96 15:06:07		
Program	: FCTest				
Circuit	: CIRC0003				
Test section	: TS000179				
Start of test	: 6-11-96 9:59:30				



Figuur 3.12 Gasdrukken en het geleverde vermogen tijdens de open end test

Hier valt op dat de drukvariatie bij het waterstofgas in de open configuratie (zie figuur 3.12) groter is dan die bij de dead end situatie (zie figuur 3.11). Dit komt omdat in dead end toepassing de gasfles volledig open staat, met andere woorden het debiet wordt bepaald door de stack zelf. Na het spuien is er een tekort aan waterstof. De cellen inhaleren dan ook direct waterstof, waardoor het waterstofdebiet direct toeneemt met pieken van 18 l_n/min, zodat het tekort direct teniet wordt gedaan. Drukverlagingen worden dan dus direct opgevangen. In de open end configuratie wordt het waterstofdebiet ingesteld op een vaste waarde door middel van een mass flow controller. Dit debiet is dan ook het maximaal toelaatbare debiet. Wanneer er nu wordt gespuid, dan kan de stack het gastekort niet snel genoeg aanvullen, waardoor er een onderdruk ontstaat in de cellen (anodezijde), die niet snel genoeg wordt opgevangen. Ook de drukregelaar aan de stackuitlaat is niet snel genoeg om dit op te vangen.

Dat de stack betere prestaties levert bij open end met automatische dan handmatige spuien is te verklaren door het feit dat bij handmatig spuien er niet regelmatig wordt gespuid en dat de gasdistributie niet optimaal is. Door automatisch en regelmatig te spuien wordt het gas als het ware gedwongen om zich evenredig te verdelen, wat er toe leidt dat de gasdistributie optimaler wordt en de celspanningen stabiel blijven.

3.7 Koude start

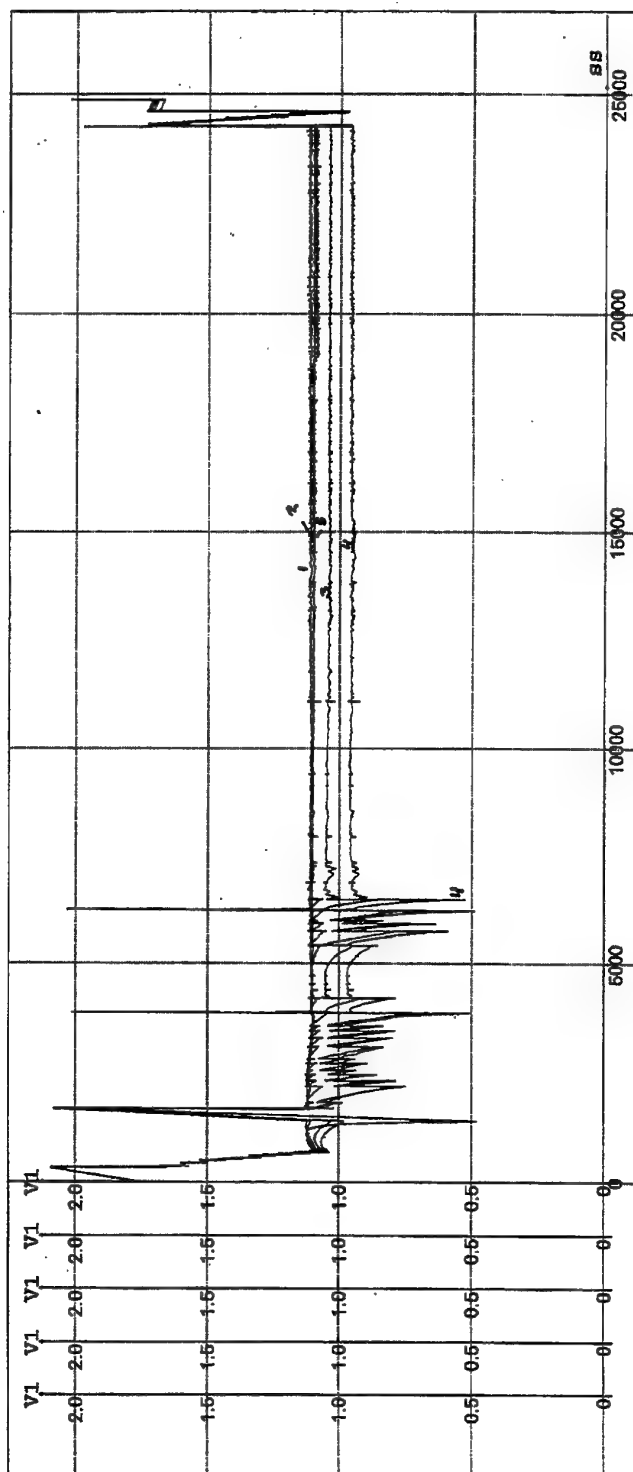
Figuur 3.10 toont ook de resultaten van een koude start test (begin van de figuur). De stacktemperatuur start bij 19 °C. Enige celspanningen zijn bij deze temperatuur te laag, waardoor de test soms wordt onderbroken. Een lagere stroomsterkte is dan wel mogelijk. Bij een stacktemperatuur van circa 40 °C is het mogelijk om de stack continu te belasten met 100 A. De stack levert dan al een vermogen van circa 850 Watt (19 cellen). Wanneer de stack nu verder wordt belast, warmt deze zich zelf op totdat de temperatuur circa 70 °C wordt en de waterkoeling wordt gestart. Volgens de koude opstart procedure van De Nora mag de stack pas bij een stacktemperatuur boven de 40 °C belast worden met stroomsterkten boven de 50 A. Echter voor de Koninklijke Marine is het interessant zijn om te weten hoe operationeel de stack is bij lage temperaturen in bijvoorbeeld noodsituaties. Uit de test blijkt dus dat de nominale stroomsterkte van 100 A continu niet haalbaar is. Dit betekent dat in de testsituatie bij TNO één van de gemeten deelspanningen (2 cellen in serie) lager was dan 0,5 V en de test automatisch uit veiligheidsoverwegingen werd onderbroken (met De Nora afgesproken dat gedurende alle testen de test zal worden beëindigd wanneer er één van de deelspanningen onder de 0,5 V komt). Er blijkt dat een belasting van 100 A continu pas bij temperaturen van 40 °C en hoger mogelijk is, wat goed strookt met het advies van De Nora.

3.8 Celspanningen

Figuren 3.13 en 3.14 tonen de deelspanningen (per 2 cellen in serie; figuur 3.13 nummer 1 t/m 5 en figuur 3.14 nummer 6 t/m 10) van de stack tijdens de dead end test die besproken is in paragraaf 3.5 (zie ook figuur 3.8).

BTS - 600 Measuring data list: FuelCell, TS000177

Date/Time	: 28-10-96 9:56:20	Source	: De Nona	Battery type	: SPEFC
Operator	: Kluiters	Nominal current	: 100.00 A	Nominal capacity	: 0.00 Ah
Battery ID	: FuelCell				
Nominal voltage	: 20.00 V				
Program	: FCTest				
Circuit	: Crc0003				
Test section	: TS000177	Comment	: Dead End		
Start of test	: 24-10-96 8:28:25	End of test	: 24-10-96 16:21:34		



Figuur 3.13 Deelspanningen 1 t/m 5 van de stack tijdens de dead end test.

BTS - 600 Measuring data list: FuelCell, TS000177

Date/Time	: 28-10-98 9:58:07		
Operator	: Kluiters		
Battery ID	: FuelCell	Source	: De Nora
Nominal voltage	: 20.00 V	Nominal current	: 100.00 A
Program	: FCtest		
Circuit	: Crc0003		
Test section	: TS000177	Comment	: Dead End
Start of test	: 24-10-98 8:26:25	End of test	: 24-10-98 16:21:34
			}
		Battery type	: SPEFC
		Nominal capacity	: 0.00 Ah

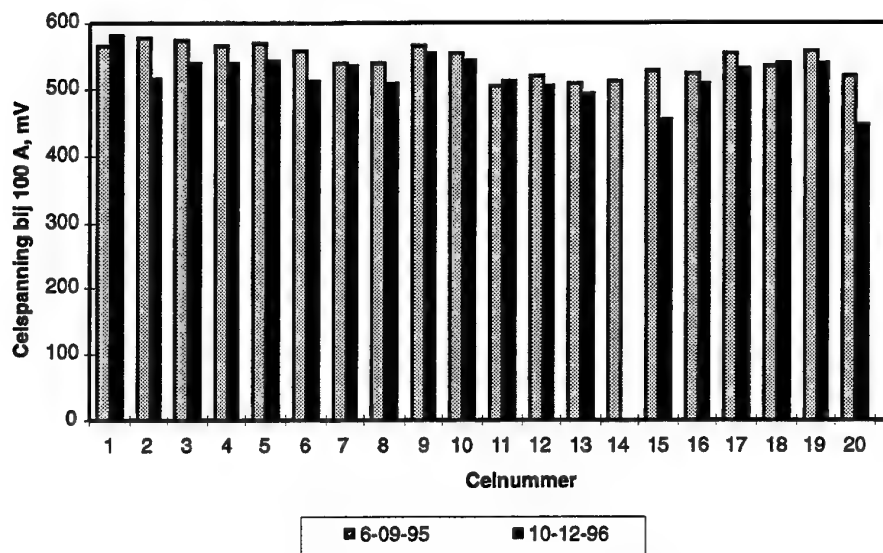
Eén van de gastoevoerkanalen van de cel met nummer 14 (20 cellen, 10 deelspanningen (per 2 in serie gemeten)) is waarschijnlijk verstopt of is er volgens De Nora door onbekende redenen een slecht contact ontstaan tussen de elektrode en het membraan, waardoor de celspanning t.g.v. een tekort aan reactiegas instort bij belasting. Onbelast is de celspanning goed, maar bij 100 A poolt cel 14 om. Wanneer de Digatron dit detecteert (deelspanning per 2 cellen $< 0,5$ V) wordt het dan lopende experiment uit veiligheidsoverwegingen afgebroken.

Bij eerdere testen was dit ook tijdelijk het geval met cel met nummer 3. Hier stortte deze celspanning in bij belasting (deelspanning $< 0,5$ V) bij een luchtstoichiometrie van 1,5 en was de celspanning correct bij een luchtstoichiometrie van 2,0 (verstopping aan luchtzijde). Langdurig spoelen met stikstof had toen tot gevolg dat een waarschijnlijke waterdruppel, die de luchttoevoer belemmerde, werd verwijderd, waarna de cel weer probleemloos functioneerde en deze celspanning stabiel bleef, ook bij een luchtstoichiometrie van 1,5.

Bij cel 14 mocht langdurig spoelen met stikstof bij 70°C , het regelmatig spuien en het elektrisch belasten van de stack met lagere stroomsterkten tot nu toe niet baten. Na overleg met De Nora is toen besloten om de cel uitwendig met koperschuim elektrisch kort te sluiten en het testwerk te vervolgen met 19 cellen i.p.v. 20.

De onderlinge afwijkingen in celspanningen nemen toe met de stroomsterkte. Een eenduidige verklaring voor deze afwijkingen is hier niet te geven, daar er diverse verklaringen mogelijk zijn (druk- en temperatuurverschillen, diffusie, een niet homogene gas- en/of stroomverdeling op de platen door bijvoorbeeld waterafzetting of vervuiling, weerstandsverschillen, etc.), die niet zonder meer geverifieerd kunnen worden. De deelspanningen in de figuren 3.13 en 3.14 vertonen onderling afwijkingen, waarbij deelspanning 7 uit één cel bestaat (cel 14 is kortgesloten). Deze afwijkingen vormen, mits deze niet te groot zijn, geen problemen. Belangrijker is dat de celspanningen en dus deelspanningen stabiel blijven bij belasting. Dit is vooral bij automatisch spuien het geval. In figuur 3.13 is duidelijk te zien dat de deelspanningen 3 en 4 snel instorten wanneer er niet regelmatig gespuid wordt. Kennelijk zijn deze cellen veel gevoeliger geworden voor waterdruppelafzetting met als gevolg een niet homogene stroomverdeling op de elektroden of verstopping van de gastoevoeren.

Figuur 3.15 toont een staafdiagram met de celspanningen in mV bij een belasting van 100 A op 6-9-1995 en 10-12-1996 ter vergelijking.



Figuur 3.15 Celspanningen in mV bij een belasting van 100 A op 6-9-1995 en 10-12-1996.

Deze figuur geeft aan dat de celspanningen na circa 1 jaar en 3 maanden te zijn bedreven (niet continu, maar 196 testen) over het algemeen lager zijn geworden in waarde. Cel 14 heeft maar één waarde daar deze later is kortgesloten. Een eenduidige reden hiervoor is niet aan te geven; wellicht is er sprake van veroudering of vervuiling. Vervuiling kan een oorzaak zijn omdat er bij TNO gewerkt is met gewone (oliedruppelvrije) perslucht in plaats van met synthetische lucht (droog en absoluut vetvrij) zoals bij De Nora wordt gedaan. Het werken met gewone lucht benaderd de praktijk bij gebruik van een compressor. De afname in spanning van de cellen is soms significant en ligt tussen de 1 en 14 % (cel 14 en de toename buiten beschouwing gelaten). Dit betekent dat de prestaties (vermogen) van de stack gemiddeld met circa 4,4 % (inclusief toename van celspanningen en zonder cel 14) en circa 9,2 % (toename en cel 14 meegenomen) is afgenomen.

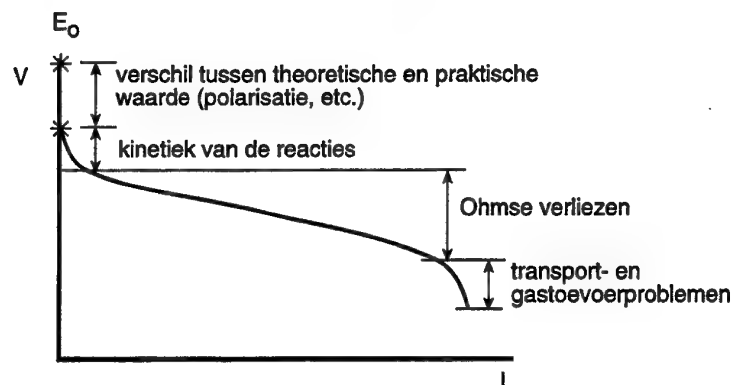
3.9 Rendementsberekeningen

Het elektrisch rendement n_{el} ook wel spanningsrendement op basis van de Low Heating Value van waterstof, uitgaande van een waterstofstoichiometrie van 1,0 en spanningsverliezen buiten beschouwing latend, kan met de volgende formule worden berekend :

$$n_{el} = E/E^0 = E \text{ (klemspanning)} / E^0$$

E^0 is de thermodynamische EMK en is gelijk aan $-\Delta G^0/nF = 237,178 \times 10^3 / 2 \times 96485 = 1,23$ V per cel. Voor 20 cellen bedraagt dit afgerond 24,6 V. De gemeten klemspanning (stackspanning) bij belasting (stroomlevering) is altijd lager dan E^0 . Dit wordt veroorzaakt door ohmse verliezen in elektrolyt en geleiders, concentratiepo-

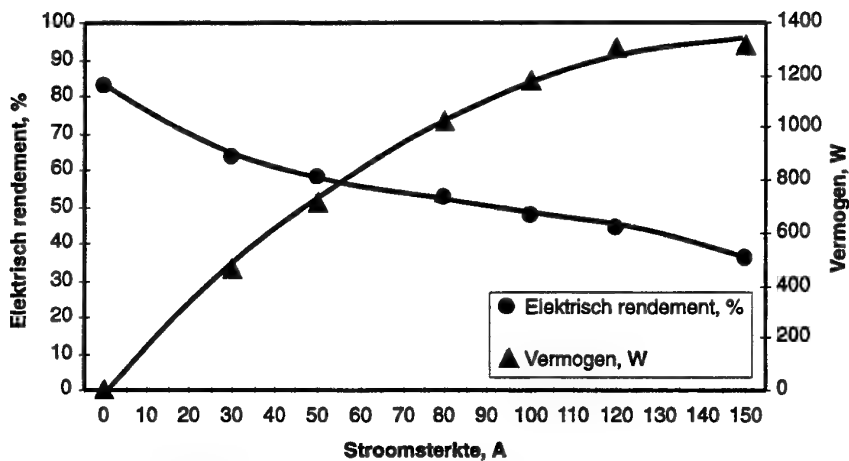
larisatie en overspanningen ten gevolge van de elektrochemische reacties. In figuur 3.16 zijn de verliezen kwalitatief weergegeven in een stroomspanningscurve.



Figuur 3.16 Stroomspanningscurve voor de PEFC.

Wanneer nu de gemeten klemspanning bij diverse stroomsterkten wordt gedeeld door de E^0 waarde, dan volgt een rendementscurve, die in figuur 3.17 is gegeven. Tevens is in deze figuur het elektrisch vermogen als functie van de stroomsterkte gegeven.

Het elektrisch (spannings-) rendement ligt afgerond tussen de 36% (150 A) en 83% (0 A).



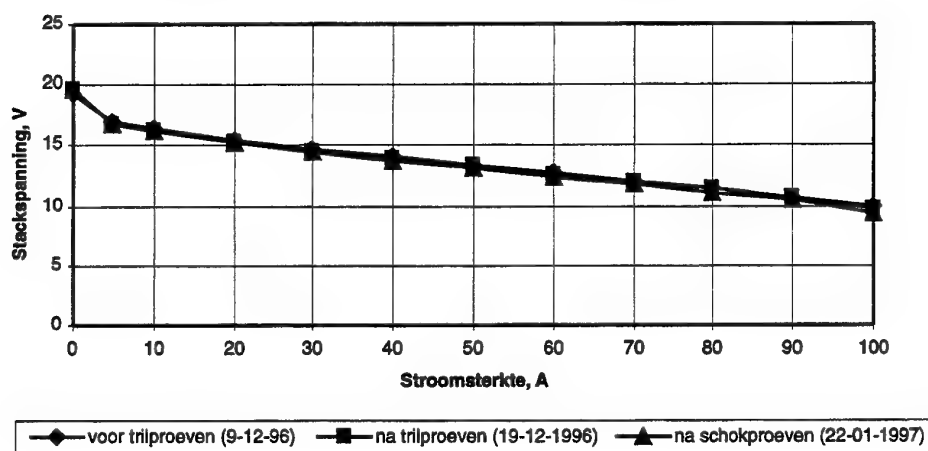
Figuur 3.17 Elektrisch rendement en vermogen als functie van de stroomsterkte.

3.10 Tril- en schokproeven

Trilproeven

Op 12 december 1996 zijn er trilproeven met de brandstofcel uitgevoerd bij TNO-CMC te Delft. Hierbij is de brandstofcelstack (leverancier De Nora (I), vermogen 1 kW) in drie onderling loodrechte richtingen getrild.

Na deze trilproeven is de brandstofcel elektrisch getest bij TNO-MEP. Er is allereerst een zogenaamde stikstof cross-over test uitgevoerd om te bezien of de membranen waren beschadigd. Bij een cross-over test wordt er een drukverschil van 0,3 bar over de membranen aangebracht om te bezien of deze gasdicht zijn. De membranen bleken niet te zijn beschadigd ten gevolge van de trilproeven. Hierna is de brandstofcel elektrisch belast bij de nominale stroomsterkte van 100 A. Dit gaf geen problemen, waarna er een stroomspanningscurve is opgenomen. De resultaten van deze metingen staan in figuur 3.18. Ook geeft deze figuur ter vergelijking een stroomspanningscurve weer die voor de trilproeven is opgenomen.



Figuur 3.18 Stroomspanningscurves voor en na de trilproeven en na de schokproeven.

Er is nagenoeg geen verschil te zien tussen de stroomspanningscurve voor en na de trilproeven, met andere woorden de brandstofcel heeft geen beschadigingen met elektrische gevolgen opgelopen ten gevolge van de trilproeven.

Schokproeven

Hierna zijn er bij TNO-CMC schokproeven uitgevoerd met de brandstofcel. Na iedere schoksessie is er een stikstof cross over test uitgevoerd om te bezien of er membranen waren beschadigd. Dit bleek niet het geval te zijn en zijn alle gewenste schokproeven uitgevoerd.

Daarna is de brandstofcel wederom bij TNO-MEP elektrisch getest. De stroomspanningscurve staat ook in figuur 3.18. Er is te zien dat de stroomspanningscurve

nagenoeg identiek is aan die voor de tril- en schokproeven en iets lager ligt. Dit behoeft niet ten gevolge van de schokproeven te zijn gekomen, maar is normaal wanneer de brandstofcel een tijd lang niet gebruikt wordt, wat hier het geval is en omdat de membranen wellicht droger zijn geworden omdat het bevochtigingscircuit leeg was tijdens de tril- en schokproeven.

Een belangrijke conclusie is dan ook dat de brandstofcel na de tril- en schokproeven nog volledig operationeel is (er zijn geen cellen uitgevallen). Of er wellicht niet uit de metingen afleidbare schade is opgetreden aan de elektroden en/of bipolaire platen zal moeten blijken wanneer de cellen worden geopend bij de fabrikant (De Nora, I).

De bij de proeven gebruikte tril- en schokkarakteristieken zijn tezamen met de bovenstaande resultaten gerapporteerd door TNO-CMC [5].

De beproefde brandstofcel voldoet aan de gestelde tril- en schokeisen.

3.11 Drukproeven

Met de door TNO naar De Nora teruggestuurde 1 kW stack zijn tijdens het bezoek van de KM en TNO op 16 en 17 april 1997 (Barendregt, Kluiters, Schmal) testen gedaan waarbij is nagegaan of de membranen beschadigd werden door het opleggen van een drukverschil over de membranen tussen de waterstof- en luchtkant. Hierbij is de luchtkant in open verbinding met de buitenlucht gebracht en is, met behulp van stikstof, aan de waterstofkant een druk aangebracht oplopend tot 10 bar overdruk.

De proeven zijn in vier stappen gedaan:

- a. Langzaam aanbrengen van drukverschil tussen de waterstof- en luchtkant, terwijl er waterdruk aanwezig was in de bevochtigingssectie. Hierbij staat het drukverschil alleen over de membranen die met elektrodemateriaal bedekt zijn. Dit werd gedaan omdat de membranen in de bevochtigingssectie minder goed ondersteund zijn dan de elektroden.
- b. Zoals a. maar dan snel aanbrengen van het drukverschil van 10 bar. De benodigde tijd was enkele seconden.
- c. Idem a. maar nu zonder waterdruk in de bevochtigingssectie. Dit wil zeggen dat in de bevochtigingssectie ook het drukverschil optreedt.
- d. Idem c, maar plotseling (drukverschil 10 bar in enkele seconden).

In alle gevallen bleven de membranen heel. Dit betekent dat bij de polymere brandstofcel een drukverschil over de membranen dat een veelvoud is van de werkdruk (deze is momenteel circa 3 bar en in de toekomst lager) niet tot directe beschadiging leidt.

3.12 Inspectie van de stack door De Nora

Omdat, vanwege een lopende octrooiaanvraag, De Nora nog niet wilde dat TNO het inwendige van de stack zou zien, is afgesproken dat de resultaten van de autopsie (gepland in de week na het bezoek) naar TNO worden gestuurd. Er bleek na inspectie van de stack door De Nora dat de aluminiumlegering die in de bipolaire plaat wordt toegepast, gecorrodeerd was in alle cellen. In celnummer 14 blokkeerden corrosiedeeltjes de uitlaat aan de luchtzijde wat de oorzaak was van het slecht functioneren van deze cel. Dit werd ook door De Nora verwacht, daar zij het corrosieprobleem kenden. De "improved design" stacks hebben een andere aluminiumlegering, waardoor de corrosieproblemen tot de verleden tijd behoren volgens De Nora.

4. Vervolgonderzoek

Inmiddels is er door De Nora een nieuwe stack van 10 kW ontwikkeld met een hoger specifiek vermogen, groter elektrode-oppervlak, enz. Opvallend is dat bij dit "improved design" het specifieke vermogen een factor 2,5 hoger is geworden en nu 0,10 kW/kg bedraagt. Dit is nog wel aanzienlijk lager dan bij Ballard. Behalve doordat De Nora later is gestart, heeft dit mede te maken met de keus van De Nora voor een robuust ontwerp en lage produktiekosten bij commercialisering. In fase 2 van het project wordt in 1997/1998 dit nieuwe type brandstofcel bij TNO getest (in een uitvoering van 1 kW).

In bijlage A staan de technische specificaties van de in fase 1 geteste stack ("standard design") en de nieuwe "improved design" stack.

Fase 1 van het project was gericht op het opdoen van ervaring met het PEFC type brandstofcel door middel van studies en testen van een 1 kW brandstofcelstack van De Nora (Italië). In deze fase van het project zijn tevens diverse contacten gelegd en aangehaald met buitenlandse marines, die ook steeds intensievere belangstelling tonen voor de toepassing van brandstofcellen op oppervlakteschepen.

Op basis van de opgedane ervaringen en de ontwikkelingen die er elders in de wereld plaats vinden aan PEFC, is besloten om fase 2 van het project te starten (looptijd 1 januari 1997-31 december 1998). Hierin wordt een 1 kW brandstofcelstack van een verbeterd ontwerp (eveneens afkomstig van De Nora) onderworpen aan testen die meer gericht zijn op de toekomstige toepassing op marineschepen. De bedoeling is om, naast algemene testen betreffende de prestaties, het gebruik aan boord van schepen te simuleren door proeven waarbij dynamische belasting wordt toegepast en ook proeven met brandstofsamenstellingen zoals die in de praktijk te verwachten zijn (synthetisch reformergas). Ook de invloed van zeewater-aerosol in de lucht gebruikt in de brandstofcel, alsmede de invloed van de helling van het schip op de werking van de brandstofcel, zullen worden nagegaan. Naast het eigen testwerk (van wezenlijk belang om goed inzicht te krijgen in de mogelijkheden en problemen van brandstofcellen) zullen studies worden uitgevoerd en begeleid aan andere relevante onderdelen van het brandstofcelsysteem (bijv. brandstofopslag, reformerontwikkeling e.d.). Ook zullen de contacten met belangstellende buitenlandse marines worden gecontinueerd en/of verstevigd, met als doel te komen tot samenwerking op dit gebied.

Fase 2 dient o.a. om de informatie te verzamelen die nodig is voor het starten van een demonstratieproject (in 1999) gericht op de toepassing op oppervlakteschepen van de KM.

Programma 1997

De activiteiten op het gebied van de polymere brandstofcel voor toepassing op oppervlakteschepen richt zich op twee hoofdlijnen:

1. Informatieverzameling over het ontwikkelingsstadium van de polymere brandstofcel en andere onderdelen van het systeem door eigen testen, studies, bedrijfsbezoeken, congressen e.d.
2. Informatieverzameling over de toepassingsmogelijkheden binnen de KM.

Ad 1. Ten aanzien van het verzamelen van informatie staan in 1997 de volgende activiteiten op het programma:

- Het verwerven en testen van een 1 kW polymere brandstofcelstack van De Nora met waterstof als brandstof en lucht als oxydant. Deze stack is inmiddels beproefd bij De Nora en zal naar TNO komen voor een uitgebreide beproeving met waterstof als brandstof. Naast de metingen van de prestaties onder diverse condities, zal in de loop van het jaar vooral aandacht worden besteed aan het dynamisch gedrag, d.w.z. het gedrag bij belastingswisselingen zoals die zich in de praktijk kunnen voordoen. Hiertoe is het nodig een keuze te maken van een (of enkele) voor de praktijk representatieve belastingcyclus (cycli).
- Het uitvoeren van studies met betrekking tot opslag, veiligheid en regelgeving van waterstof (in het kader van het Schoon Schip project van De Schelde/TUD met deelfinanciering door Senter).
- Het begeleiden en leveren van informatie voor reformerstudies en eventuele ontwikkelingen, uitgevoerd door ECN.
- Contacten met bedrijven en instituten via bezoeken, congressen e.d.

Ad. 2 Informatieverzameling met betrekking tot de scheepstoepassing.

Op basis van informatie van de KM en in overleg met de KM zal een scheepstoepassing worden gedefinieerd en het daarbij behorende karakteristieke belastingpatroon. Dit zal worden gebruikt als basis voor de dynamische testen, die in 1997 zullen starten en doorlopen in 1998.

Evenals bij fase 1 van het project geldt dat het nastreven van nationale en internationale samenwerking met andere marines, met de industrie en andere onderzoeksinstituten (bijv. ECN) wordt voortgezet. Dit zal o.a. gebeuren via gerelateerde projecten zoals het Schoon Schip project.

5. Conclusies

De gebouwde testopstelling, demi-water en toegepaste gassen voldoen aan de gestelde eisen. De De Nora PEFC 1 kW stack werkt volgens de specificaties. Een verlaging van de waterstofstoichiometrie van 1,5 naar 1,1 heeft geen invloed op de prestaties van de stack. Een verhoging van de luchtstoichiometrie van 1,5 naar 2,0 is ook niet van invloed op de prestaties van de stack. Bij een waterstofstoichiometrie van 1,05 (en hoger) levert de stack geen verminderde prestaties. In dat geval zal, om vervuiling of waterafzetting op de anode te voorkomen, de mogelijkheid tot van tijd tot tijd spuien moeten worden gehandhaafd. De stacktemperatuur heeft de grootste invloed op de prestaties van de brandstofcel, vooral bij hoge belasting. Er blijkt dat een belasting van 100 A continu pas bij temperaturen van 40 °C en hoger mogelijk is. De dead end configuratie met automatisch spuien werkt zeer goed. Automatisch en regelmatig spuien zorgt dat het gas zich evenredig verdeelt, wat er toe leidt dat de gasdistributie optimaler wordt en de celspanningen stabiel blijven. Dit betekent wel dat er door het spuien een verlies aan waterstofgas is van 3,4%. Een verlaging van de luchtstoichiometrie naar 1,3 kan probleemloos, maar loont energetisch (compressor) niet want de afname in vermogen voor de compressor is lager dan de vermogensafname van de stack. De onderlinge afwijkingen in celspanningen nemen toe met de stroomsterkte en vormen, mits deze niet te groot zijn, geen problemen. Na circa 1 jaar en 3 maanden te zijn bedreven, liggen de afnamen in spanning van de cellen tussen de 1 en 14 %. Dit betekent dat de prestaties (vermogen) van de stack gemiddeld met circa 4,4 % (inclusief toename van celspanningen en zonder cel 14) is afgenomen.

Het elektrisch (spannings-) rendement ligt afgerond tussen de 36% (150 A) en 83% (0 A).

De beproefde brandstofcel voldoet aan de gestelde tril- en schokeisen en vertoont geen beschadigingen na het aanbrengen van drukverschillen tot 10 bar tussen de waterstof- en luchtkant.

6. Referenties

- [1] C.E. Kluiters, D. Schmal
De 1 kW De Nora vaste polymeer elektrolyt brandstofcel voor toepassing op oppervlakteschepen. Deel 1. Testopstelling en eerste testresultaten.
TNO-rapportnr.: TNO-MEP-R95/211, 13 februari 1996
- [2] M.J.E. Verschoor, D. Schmal
Energiebesparing door toepassing van brandstofcellen op schepen
TNO-rapportnr. : MW-R94/057a
- [3] D. Schmal, M.J.E. Verschoor, I.P. Barendregt
Future applications of fuel cells on naval ships related to energy savings, 1994
Fuel Cell Seminar, November 28 - December 1, 1994, San Diego, California.
- [4] K.B. Prater
Solid Polymer fuel cells for transport and stationary applications.
Journal of Power Sources 61 (1996) 105-109
- [5] F.J. van Bragt
Vibration and shock testing of a Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell
TNO-rapportnr.: 97-CMC-R0268, 18 februari 1997

Verantwoording

Naam en adres van de opdrachtgever:

Koninklijke Marine
Dienst Materieel
Afdeling Maritieme Technologie
Postbus 20702
2500 ES Den Haag

Namen en functies van de projectmedewerkers:

Ing. C.E. Kluiters
Dr.Ir. D. Schmal

Namen van instellingen waaraan een deel van het onderzoek is uitbesteed:

-

Datum waarop, of tijdsbestek waarin, het onderzoek heeft plaatsgehad:

Ondertekening:



Ing. C.E. Kluiters
Projectleider

Goedgekeurd door:



Dr. Ir. I.W. Koster
Divisiemanager MPT

Technical characteristics of DNP units

Bijlage A Technical characteristics of DNP units

	standard design (available)	improved design (end of 1995)
design power	5 kW	10 kW
voltage	62 V (exp.)	30 V
current	81 A (exp.)	333 A
anodic feeding	HYDROGEN (1.5 stoich.)	HYDROGEN (<1.2 stoich.)
cathodic feeding	AIR (1.5 stoich.)	AIR (2 stoich. max.)
gas humidification	STACK INTEGRATED	STACK INTEGRATED
operating pressure	3 bar	4 bar max.
operating temperature	70°C	70°C
cooling fluid	demi water (1.2 m ³ /h)	demi water (2 m ³ /h)
stack weight	130 kg	100 kg
stack volume	99 l	75 l
membrane	Nafion® 117	XX X Nafion® 115
voltage efficiency	0.5 (exp.)	0.58 (design)
number of cells	100	43
power density	0.04 kW/kg 0.05 kW/l	0.10 kW/kg 0.13 kW/l



REPORT DOCUMENTATION PAGE (MOD-NL)		
1. DEFENSE REPORT NUMBER (MOD-NL) TD 97/124	2. RECIPIENT'S ACCESSION NUMBER	3. PERFORMING ORGANIZATION REPORT NUMBER R 97/124
4. PROJECT/TASK/WORK UNIT NO. 26937	5. CONTRACT NUMBER A94/KM/133	6. REPORT DATE 09-06-1997
7. NUMBER OF PAGES 40	8. NUMBER OF REFERENCES 5	9. TYPE OF REPORT AND DATES COVERED Final report
10. TITLE AND SUBTITLE Het testen van een 1 kW De Nora vaste polymeer elektrolyt brandstofcel voor toepassing op oppervlakteschepen. Deel 2. Eindrapport fase 1 Testing of a 1kW De Nora solid polymer electrolyte fuel cell for application on board of naval surface ships. Part 2. Final report phase 1		
11. AUTHOR(S) C. E. Kluiters, D. Schmal		
12. PERFORMING ORGANIZATION NAME(S) AND ADDRESS(ES) TNO Institute of Environmental Sciences, Energy Research and Process Innovation Schoemakerstraat 97 P.O. Box 6011 2628 VK Delft 2600 JA Delft The Netherlands		
13. SPONSORING/MONITORING AGENCY NAME(S) AND ADDRESS(ES) TNO Defence Research, Schoemakerstraat 97 P.O. Box 6006 2628 VK Delft 2600 JA Delft The Netherlands		
14. SUPPLEMENTARY NOTES Unclassified		
15. ABSTRACT (MAXIMUM 200 WORDS, 1044 BYTE) The development of fuel cells for traction accelerated the last years because of more strict emission demands for road vehicles. The solid polymer electrolyte fuel cell (PEFC) has good chances for this application also for application on board of ships. A 1 kW PEFC stack was purchased from the Italian firm De Nora to obtain practical experience with this type of stack. Via a dedicated computer controlled fuel cell test system the fuel cell can be loaded according to any desired load pattern. 196 tests were executed with the stack (a total of approximately 73 kWh was delivered by the stack). Decrease of the hydrogen stoichiometry from 1.5 down to 1.05 and increase of the air stoichiometry from 1.5 up to 2.0 is of no influence to the performance of the stack. An decrease of the air stoichiometry to 1.3 gives no problems but has energetically no advantages. The stack temperature has the most influence on the performance of the stack (100 A continuously is possible at temperatures above 40 °C). The dead end configuration works very well. The deviations in cell voltages increase with the current and are, in case they are not too high, of no concern. After 1 year and 3 months of testing the cell voltages have decreased in value between the 1 and 14 %. This implicates that the performance (power) of the stack has decreased with approximately 4.4 % (with increases of cell voltages and without taken cell 14 into account). The electric (voltage) efficiency lies on average between 36 % (150 A) and 83 % (0 A). The tested fuel cell meets the given vibration and shock requirements and shows no sign of damage at pressure differences up to 10 bars between the hydrogen and air compartment.		
16. DESCRIPTORS IDENTIFIERS Fuel cells PEFC Hydrogen Air		
17a SECURITY CLASSIFICATION (OF REPORT) -	17b SECURITY CLASSIFICATION (OF PAGE) -	17c SECURITY CLASSIFICATION (OF ABSTRACT) -
18. DISTRIBUTION/AVAILABILITY STATEMENT Unlimited availability		17d SECURITY CLASSIFICATION (OF TITLES) -

Distributielijst TNO-MEP rapport R 97/124

	Aantal
DWOO	1
HWO-CO	1
HWO-KM	1
HWO-KL	1
HWO-KLu	1
DMKM/afd. MT t.a.v. ir.I.P. Barendregt	3
TNO-DO	1
KIM t.a.v. prof.ir. D. Stapersma	1
Bibliotheek KMA	3